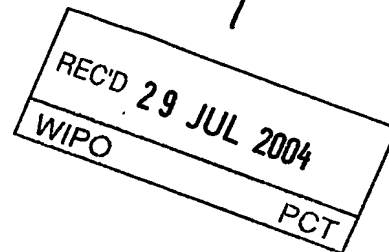


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 39 346.3

Anmeldetag: 25. August 2003


Anmelder/Inhaber: ION-TOF GmbH, 48149 Münster/DE

Bezeichnung: Massenspektrometer mit einer Flüssigmetall-Ionenquelle

IPC: H 01 J 49/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



BEST AVAILABLE COPY

Schäfer

Massenspektrometer mit einer Flüssigmetall-Ionenquelle

Die Erfindung betrifft ein Massenspektrometer zur Analyse von Sekundärionen und nachionisierten Sekundärneutralteilchen (im Folgenden werden beide Teilchen als Sekundärteilchen bezeichnet) mit einer Ionenquelle zur Erzeugung eines Primärionenstrahls zur Bestrahlung einer Probe und Erzeugung von Sekundärteilchen, welche Quelle einen heizbaren Ionenemitter besitzt, der im feldausgesetzten Bereich mit einer Flüssigmetall-Schicht überzogen ist, die im wesentlichen ein ionisierbares Metall enthält, das als Primärionenstrahl emittiert und ionisiert wird, wobei der Primärionenstrahl Metallionen mit verschiedenen Ionisationsstufen und Clusterzuständen enthält, sowie mit einer Spektrometereinheit zur Massenanalyse der Sekundärteilchen.

In der Beschreibung wird die Schreibweise „Bismut“ statt „Wismut“ gemäß IUPAC-Empfehlung gewählt (vergl. RÖMPP; CHEMIELEXIKON, 9. Aufl., Stichworte „Bismut“ und „Wismut“). Weiterhin wird die übliche Bezeichnung für Ionen in Clustern bezüglich ihrer Masse und ihrer Ladung wie folgt verwendet:



wobei n die Zahl der Atome in einem Cluster und $p+$ die Ladung bezeichnen.

Es ist bekannt, in der Sekundärionen-Massenspektroskopie, die insbesondere als Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie betrieben wird (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy; TOF-SIMS), Flüssigmetall-Ionenquellen zu verwenden. Von der Anmelderin wird eine Flüssigmetall-Goldcluster-Ionenquelle für einen Spektrometer angeboten (vergl. Prospekt „Liquid Metal Gold Cluster Ion Gun for Improved Molecular Spectroscopy and Imaging“, ohne Datum, veröffentlicht 2002), das den Stand der Technik gemäß zitiertem Oberbegriff darstellt.

Die Effizienz der TOF-SIMS-Messungen gegenüber Primärionenstrahlen aus monoatomaren Gallium-Ionen konnte mit Gold-Primär-Cluster-Ionen, zum Beispiel des Typs Au_3^+ , wesentlich gesteigert werden. Nachteilig bei der Verwendung von Gold als Material für den Primärionenstrahl ist allerdings, dass bei der Erzeugung von Goldionen die des Typs Au_1^+ überwiegen, während Cluster-Formate, wie Au_2^+ , Au_3^+ , nur mäßig geringe Anteile im Gesamt-Ionenstrom ausmachen.

Bei der intensiven Suche nach weiteren clusterbildenden, nur ein natürliches Isotop aufweisenden Substanzen wurde erfolgreich Bismut getestet. Bismut ist ein anisotropisches Element mit einem Schmelzpunkt von $271,3^\circ\text{C}$. Daneben sind Bismut-Legierungen, wie Bi + Pb, Bi + Sn und Bi + Zn, bekannt, die einen niedrigeren Schmelzpunkt (46°C - 140°C) als reines Bismut aufweisen. Für eine Flüssigmetall-Ionenquelle wird jedoch reinem Bismut der Vorzug gegeben. In der Beschreibung der US 6 002 128 A wird erwähnt, dass Bismut sich zur Erzeugung von geladenen Teilchen eignet. Es wird aber weder die Cluster-Bildung noch

die Möglichkeit einer Flüssigmetall-Ionenquelle mit Bismut beschrieben.

Die Erfindung läßt sich demnach wie folgt charakterisieren: Sekundärionen-Massenspektrometer nach dem vorzitierten Oberbegriff des Anspruchs 1, bei dem die Flüssigmetallschicht aus reinem metallischen Bismut oder einer niedrigschmelzenden, im wesentlichen Bismut enthaltenden Legierung besteht, wobei mit dem Ionenemitter unter Einfluss eines elektrischen Feldes ein Bismutionen-Mischstrahl emittierbar ist, aus dem eine von mehreren Bismutionenarten, deren Masse ein Mehrfaches des monoatomaren, ein- oder mehrfach geladenen Bismutions Bi_1^{p+} beträgt, mit Hilfe einer Filtervorrichtung als massenreiner Ionenstrahl herauszufiltern ist, der ausschließlich aus Ionen einer Art Bi_n^{p+} besteht, bei denen $n \geq 2$ und $p \geq 1$ ist und n und p jeweils eine natürlich Zahl ist.

Da die Sekundärionen-Massenspektrometrie auf der Zerstäubung der analysierten Festkörperoberfläche beruht, wird ein Teil der Oberfläche zerstört. Von einer gegebenen Festkörperoberfläche kann daher nur eine begrenzte Anzahl an molekularen Sekundärteilchen generiert und nachgewiesen werden. Insbesondere die molekularen Bestandteile der Festkörperoberfläche zerfallen durch den Primärionenbeschuss und stehen der Analyse damit nicht mehr zur Verfügung. Ein breiterer Einsatz der TOF-SIMS zur Analyse molekularer Oberflächen erfordert eine Steigerung der bisher erreichbaren Nachweisempfindlichkeit für organische Materialien. Eine solche Empfindlichkeitssteigerung setzt eine effizientere Bildung von Sekundärteilchen, insbesondere Sekundärionen, aus dickeren organischen Schichten voraus. Mit der vorgeschlagenen Verbesserung wird die Ef-

effizienz E der Sekundärionenbildung von unveränderten Probenoberflächen gesteigert.

Der Wert der Effizienz E entspricht der Anzahl der durch das Spektrometer nachgewiesenen Sekundärteilchen, die pro
 5 Oberflächeneinheit von einer vollständig konsumierten Monolage erfasst werden können. Aus der Effizienz lässt sich folglich berechnen, wie viele Sekundärionen bei einer kleinflächigen chemischen Analyse unter den gewählten Beschussbedingungen nachzuweisen sind.

10 Insbesondere ist vorteilhaft, wenn die für einen massereinen Ionenstrahl herausgefilterten Ionen zu einer der folgenden Art gehören: Bi_2^+ , Bi_3^+ , Bi_3^{2+} , Bi_4^+ , Bi_5^+ , Bi_6^+ , Bi_5^{2+} oder Bi_7^{2+} . Es sollte vorzugsweise mit einer Ionenart gearbeitet werden, die einen relativ hohen Anteil an der
 15 Gesamtionenzahl ausmacht.

Vorzugsweise wird das Massenspektrometer als Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometer (TOF-SIMS) betrieben, da für diesen Typ viel Erfahrungen vorliegen und der Versuchsbetrieb gezeigt hat, dass hier das größte Anwender-
 20 potential liegt.

Von der Benetzbarkeit, Standfestigkeit und Verarbeitbarkeit stellt für Bismutbeschichtungen ein Ionenemitter, der mit einer Nickel-Chrom-Spitze ausgerüstet ist, nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand eine günstige Lösung dar.

25 Als mittlere Stromstärke im Betrieb des Sekundärionen-Massenspektrometers wird für den Emissionsstrom eine solche zwischen 10^{-8} und 5×10^{-5} A gewählt.

Für den Fall, dass anstelle reinen Bismuts eine metallische Legierung von Bismut gewählt wird, wird vorzugsweise

eine solche bestimmt, die einen niedrigen Schmelzpunkt bei hohem Bismutanteil besitzt. Hier kommen beispielsweise Bismut-Legierungen mit einem oder mehreren der folgenden Metalle als Flüssigmetall-Überzug in Frage: Ni, Ag, Pb, Hg, Cu, Sn, Zn, wobei vorzugsweise eine Legierung gewählt ist, deren Schmelzpunkt unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Bismuts liegt.

Wesentliche Eigenschaften, Vorteile und Bauprinzipien werden anhand einer Zeichnung erläutert, deren Figuren zeigen:

- Fig. 1 ein Schema des Aufbaues eines Erzeugungssystems einer Flüssigmetall-Ionenquelle;
- Fig. 2 Vergleich der Emissionsstromanteile, normiert auf die atomaren, einfach geladenen Spezies Bi_1^+ bzw. Au_1^+ für entsprechende Emittier bei 1 μA Emissionsstrom;
- Fig. 3 verschiedene Aufnahmen einer lateralen Farbstoffverteilung (413u und 640u) eines Farbfilter-Arrays mit verschiedenen Primärionenspezies, wobei als Analysebedingungen 25 keV Primärionenenergie bei einem Gesichtsfeld von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ gewählt wurden.

Der generelle Aufbau eines TOF-SIMS ist allgemein bekannt, so dass hier nur auf die Figur 1 und die zugehörige Beschreibung der DE 44 16 413 der Anmelderin verwiesen wird.

Eine für ein TOF-SIMS geeignete Flüssigmetall-Ionenquelle ist in Figur 1 dargestellt. Flüssigmetall-Ionenquellen werden sehr breit für die Materialbearbeitung und die

Oberflächenanalyse eingesetzt. Diese Ionenquellen besitzen eine sehr geringe virtuelle Quellgröße von etwa 10 nm und eine hohe Winkelintensität. Aufgrund dieser Eigenschaften lassen Flüssigmetall-Ionenquellen sich sehr gut
 5 fokussieren, wobei bis zu 7 nm Strahldurchmesser bei gleichzeitig relativ hohen Strahlströmen zu erreichen sind.

In Figur 1 ist schematisch das Erzeugungssystem für Ionen aus einer Flüssigmetall-Ionenquelle mit einer Emittereinheit 1 dargestellt. Die Trägereinheit 7 trägt an ihren
 10 beiden Enden je einen steifen Zuleitungsdraht 6, wobei über die Zuleitungsdrähte 6 ein in seiner Stärke einstellbarer Heizstrom zugeführt wird; beide Zuleitungsdrähte 6 sind mit einem Reservoir 5, in dem sich im Betrieb der Emittereinheit 1 ein Vorrat an geschmolzenem
 15 Bismut befindet, verbunden. Aus dem Reservoir 5 ragt zentrisch eine Emitter-Nadel 1. Die Emitter-Nadel 1 kann damit auf einer Temperatur gehalten werden, bei der das Bismut geschmolzen bleibt und die Nadel benetzt.

20 Die Emitter-Nadel 1 besteht aus einer Nickel-Chrom-Legierung und ist bis zu ihrer Spitze mit flüssigem Bismut 4 benetzt. Die Emitter-Nadel hat einen Drahtdurchmesser von etwa 200 μm und einen Krümmungsradius an der Spitze von 2 bis 4 μm . Die Emitter-Nadel 1 ist zentrisch
 25 vor einer Extraktionsblende 2 positioniert und von einer Suppressionseinheit 3 umgeben.

Legt man eine Hochspannung zwischen der Extraktionsblende 2 und der benetzten Emitter-Nadel 4 an, so formt sich an der Nadelspitze ab einer bestimmten Spannung ein aus
 30 flüssigem Bismut geformter scharfer Konus, der sogenannte

Taylor-Konus. Die damit verbundene Verjüngung der Spitze führt zu einem deutlichen Anstieg der Feldstärke. Ist die Feldstärke zur Felddesorption ausreichend, so setzt an der Spitze des Taylor-Konus die Emission von Metallionen ein. Der Emissionsstrom der Flüssigmetall-Ionenquelle der dargestellten Art liegt etwa zwischen 0,2 und 5 μA .

Figur 2 zeigt die Emissionsstromanteile bei Bismut und Gold, normiert auf die atomaren, einfach geladenen Ionen für AuGe- und Bi-Emittern bei einem Emissionsstrom von 1 μA .

Es ist zu erkennen, dass die normierten, relativen Emissionsanteile sich für Bismut deutlich besser ergeben als für Gold. Ein weiterer Vorteil gegenüber Gold, bei dem zur Erreichung niedriger Schmelzpunkte Legierungsbestandteile erforderlich sind, ist, dass Bismut als Reinmetall verwendet werden kann. Der Schmelzpunkt ist mit $271,3^\circ\text{C}$ relativ niedrig. Hinzu kommt, dass bei Bismut der am Schmelzpunkt herrschende Dampfdruck geringer ist als bei Gold. Als weiterer Vorteil fällt ins Gewicht, dass bei Gold der emittierte Ionenstrom mit Legierungsbestandteilen, wie Germanium, vermischt ist, so dass sich eine weitere Verringerung von Cluster-Anteilen bei Gold ergibt.

Die absoluten Emissionsströme von Au_1^+ und Bi_1^+ sind annähernd gleich. Während demnach die atomaren, einfach geladenen Strahlanteile Au_1^+ und Bi_1^+ vergleichbar groß sind, zeigt sich in der Clusterausbeute ein deutlicher Unterschied. Bei den einfach geladenen Ionen nimmt der Vorteil von Bi_n^+ gegenüber Au_n^+ mit der Größe der Cluster stetig zu. Doppelt geladene Cluster-Ionen werden nur bei Bismut mit nennenswerter Intensität emittiert.

Die in Figur 2 dargestellten Cluster-Anteile beziehen sich auf einen totalen Emissionsstrom von 1 μA . Da die Cluster-Anteile emissionsstromabhängig sind, kann der Clusterstrom abhängig von weiteren Parametern für Bismut noch erhöht werden.

Zum Vergleich der Erfindung mit dem Stand der Technik wurden mit demselben Flüssigmetall-Ionenmassenspektrometer gleiche organische Oberflächen mit verschiedenen Primärionen-Arten analysiert (vergl. Fig. 3). Bei der Probe handelt es sich um ein Farbfilter (colour filter array), das zum Beispiel in Digitalkameras vor eine lichtempfindliche CCD-Fläche geschaltet wird, um die Farbinformation zu liefern. Diese Probe ist als Vergleichsstandard sehr gut geeignet, da sie sehr homogen und reproduzierbar gefertigt wird. Zudem sind die erzielten Unterschiede zwischen den Primärionen-Arten durchaus typisch und lassen sich qualitativ auf andere molekulare Festkörperoberflächen übertragen.

Die in Figur 3 dargestellten Bilderreihen zeigen die laterale Verteilung zweier verwendeter Farbstoffe mit den Massen 413u und 641u. Durch die zunehmende Zerstörung der Oberfläche in Folge des Primärionenbeschusses nimmt die Signalintensität kontinuierlich ab. Dargestellt ist für alle Primärionenspezies der bezeichneten Art die aufsummierte Signalintensität bei gleichem Schädigungsgrad der Oberfläche (1/e-Abfall der Signalintensität). Die erreichte Signalintensität ist somit ein Maß für die Effizienz der Analyse.

Die sehr geringen Au_3^+ -Clusterströme führen zu relativ langen Messzeiten. Durch die Verwendung von Bi_3^+ -Clustern

lassen sich die Primärionenströme gegenüber Au_3^+ um einen Faktor 4 bis 5 steigern. Durch die leicht erhöhte Ausbeute liegt die Steigerung in den Datenraten sogar noch darüber. Eine nochmals leicht gesteigerte Effizienz führt dazu, dass eine Signalintensität von $1,8 \times 10^5$, die durch Au_3^+ -Primärionen nach 750 Sekunden erreicht wird, mit Bi_3^+ bereits nach 110 Sekunden erzielt wird. Die Reduktion in der Messzeit ist dabei wesentlich auf die erhöhten Bi_3^+ -Clusterströme zurückzuführen. Auch die Wahl von Bi_3^{++} führt zu ähnlich kurzen Messzeiten. Eine weitere Steigerung der Effizienz könnte zwar durch die Verwendung von größeren Clustern, wie zum Beispiel Bi_7^{++} , erreicht werden, allerdings sind diese Clusterströme nur relativ gering, so dass die Analysezeiten sich insgesamt verlängern.

Da die Messzeit den wesentlichen Anteil an der Analysezeit ausmacht, führt die Steigerung der Datenraten durch die Verwendung von Bi_3^+ bzw. Bi_3^{++} zu einem entsprechend erhöhten Probendurchsatz.

Zusätzlich zu den beschriebenen Vorteilen hinsichtlich der Messzeit weisen Bismut-Emitter gegenüber Gold-Emittern Vorteile hinsichtlich der Stabilität der Emission bei kleinen Emissionsströmen und der Massenseparation der emittierten Ionenarten auf. Die beschriebenen Vorteile lassen daher erkennen, dass Bismut-Emitter wesentliche wirtschaftliche und analysentechnische Vorteile aufweisen, die nicht ohne weiteres zu erwarten waren.

Patentansprüche:

5

1. Massenspektrometer zur Analyse von Sekundärionen und nachionisierten Sekundärneutralteilchen (i. f. Sekundärteilchen) mit einer Ionenquelle zur Erzeugung eines Primärionenstrahls zur Bestrahlung einer Probe und Erzeugung von Sekundärteilchen, welche Quelle einen heizbaren Ionenemitter besitzt, der im feld-
10 ausgesetzten Bereich mit einer Flüssigmetall-Schicht überzogen ist, die im wesentlichen ein ionisierbares Metall enthält, das als Primärionenstrahl emittiert und ionisiert wird, wobei der Primärionenstrahl Metallionen mit verschiedenen Ionisationsstufen und Clusterzuständen enthält, sowie mit einer Spektrometereinheit zur Massenanalyse der Sekundärteilchen,
15 dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigmetall-
20 schicht aus reinem metallischen Bismut oder einer niedrigschmelzenden, im wesentlichen Bismut enthaltenden Legierung besteht, wobei mit dem Ionenemitter unter Einfluss eines elektrischen Feldes ein Bismutionen-Mischstrahl emittierbar ist, aus dem eine von
25 mehreren Bismutionenarten, deren Masse ein Mehrfaches des monoatomaren, ein- oder mehrfach geladenen Bismutions Bi_1^{p+} beträgt, mit Hilfe einer Filtervorrichtung als massenreiner Ionenstrahl herauszufiltern ist, der ausschließlich aus Ionen einer Art Bi_n^{p+} besteht, bei denen $n \geq 2$ und $p \geq 1$ ist und n und p jeweils eine natürlich Zahl ist.
30

2. Massenspektrometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die für einen massenreinen Ionenstrahl herausgefilterten Ionen zu einer der folgenden Art gehören: Bi_2^+ , Bi_3^+ , Bi_3^{2+} , Bi_4^+ , Bi_5^+ , Bi_6^+ , Bi_5^{2+} oder Bi_7^{2+} .
5
3. Massenspektrometer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Sekundärionen-Massenspektrometer als Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometer (TOF-SIMS) betreibbar ist.
10
4. Massenspektrometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Betrieb der Emissionsstrom des Primärionenstrahls zwischen 10^{-8} und 5×10^{-5} A beträgt.
15
5. Massenspektrometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle reinen Bismuts eine metallische Legierung von Bismut mit einem oder mehreren anderen Metallen verwendet ist.
20
6. Massenspektrometer nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine metallische Legierung von Bismut mit einem oder mehreren der folgenden Metalle als Flüssigmetall-Überzug gewählt ist: Ni, Ag, Pb, Hg, Cu, Sn, Zn, wobei vorzugsweise eine Legierung gewählt ist, deren Schmelzpunkt unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Bismuts liegt.
25

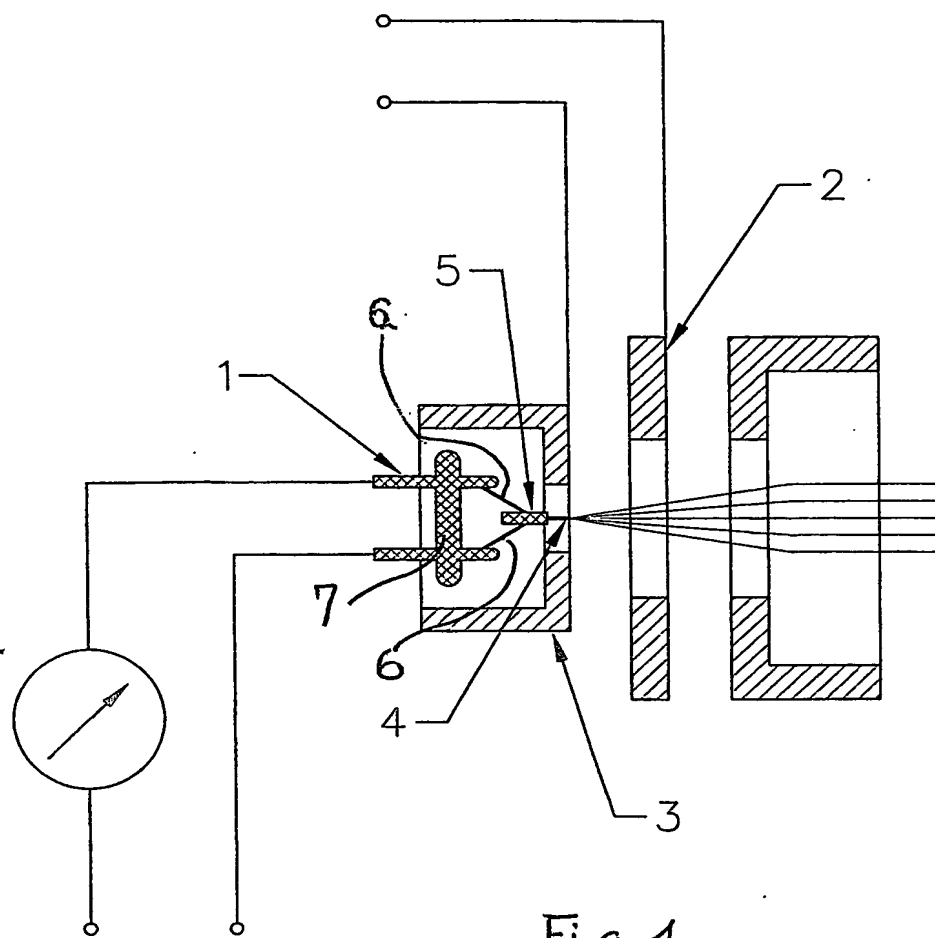


Fig. 1

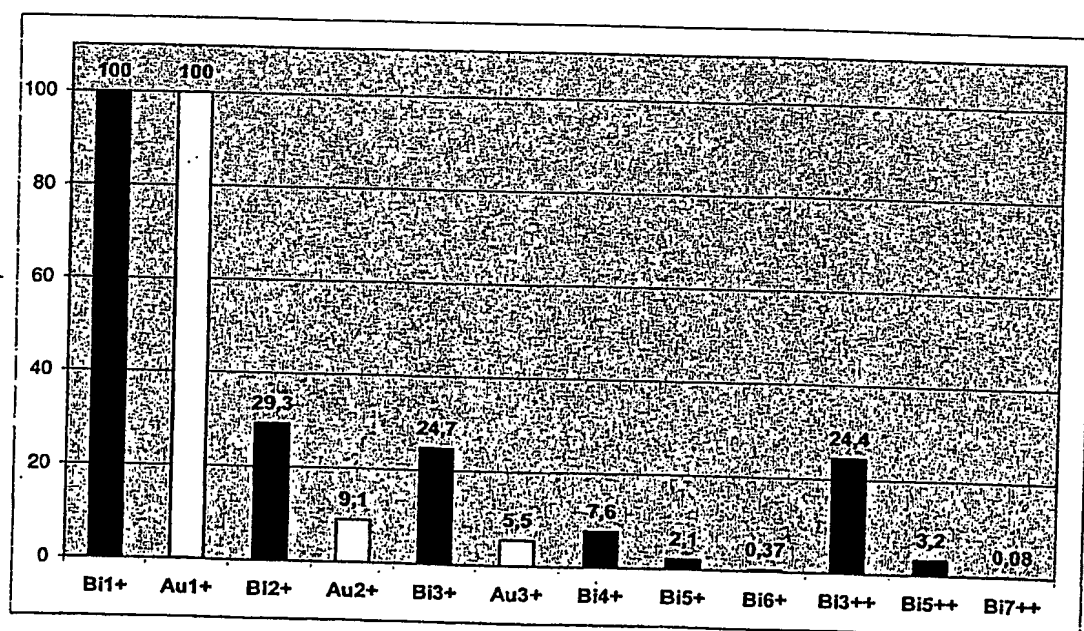


Fig. 2

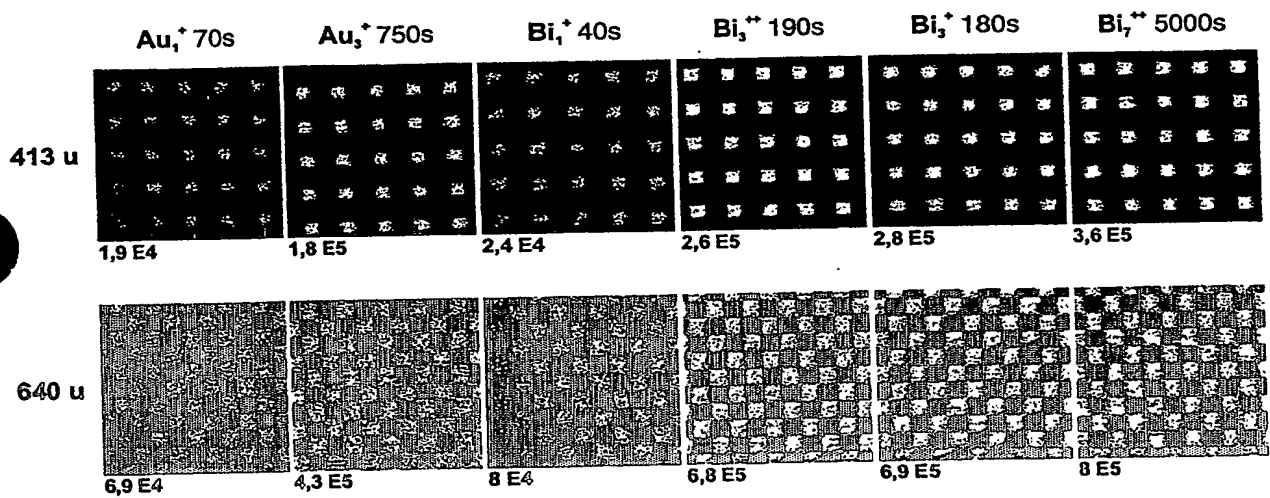


Fig 3

Zusammenfassung

(Vergl. Figur 1)

5

Massenspektrometer mit einer Ionenquelle zur Erzeugung eines Primärionenstrahls, die einen heizbaren Ionenemitter besitzt, der mit einer Flüssigmetall-Schicht überzogen ist, die im wesentlichen aus reinem metallischen Bismut oder einer niedrigschmelzenden, im wesentlichen Bismut enthaltenden Legierung besteht, wobei mit dem Ionenemitter unter Einfluss eines elektrischen Feldes ein Bismutionen-Mischstrahl emittierbar ist, aus dem eine von mehreren Bismutionenarten, deren Masse ein Mehrfaches des monoatomaren, ein- oder mehrfach geladenen Bismutions Bi_1^{p+} beträgt, als massenreiner Ionenstrahl herauszufiltern ist, der ausschließlich aus Ionen einer Art Bi_n^{p+} besteht, bei denen $n \geq 2$ und $p \geq 1$ ist und n und p jeweils eine natürlich Zahl ist.

20

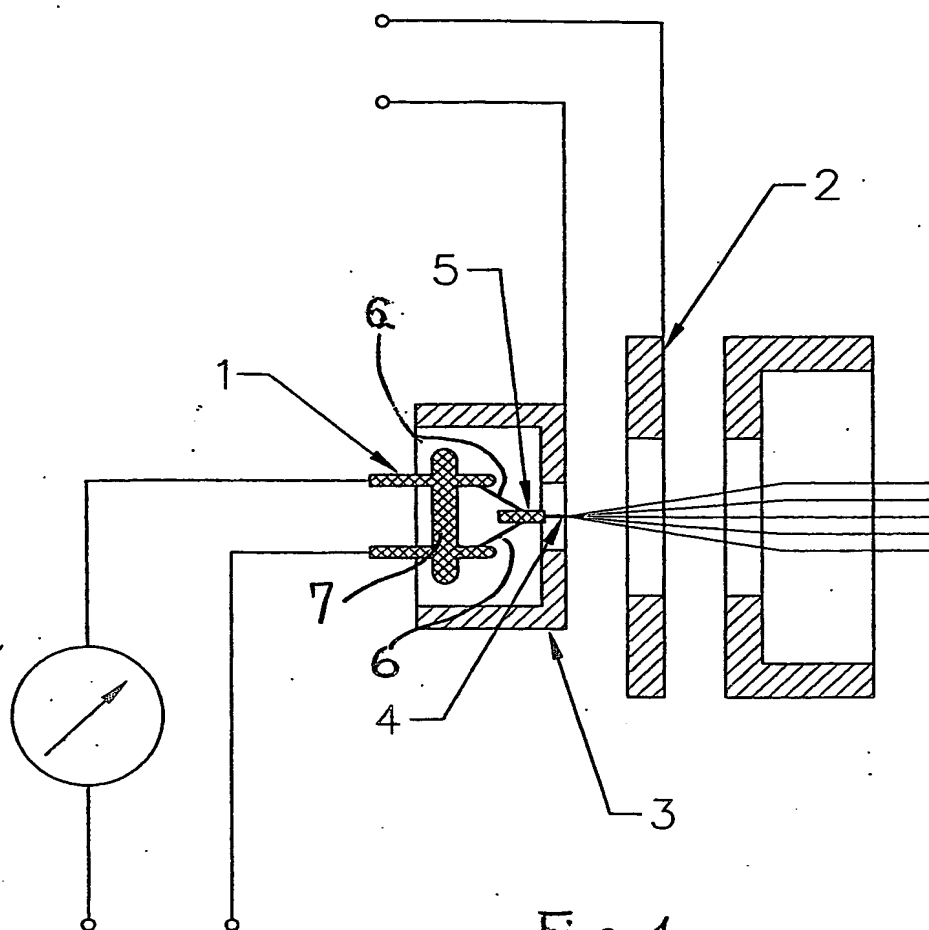


Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.